

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

4221  
USSN: 10/087,508  
A.U.: 1745  
Conf. # 4072  
EX: J.A. Mercado

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office

出願年月日  
Date of Application:

2001年 3月 6日

出願番号  
Application Number:

特願2001-061804

ST.10/C ]:

[JP2001-061804]

出願人  
Applicant(s):

三洋電機株式会社

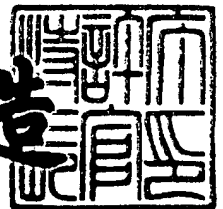
CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

BEST AVAILABLE COPY

2002年 3月 5日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2002-3014114

【書類名】 特許願

【整理番号】 NAA1011017

【提出日】 平成13年 3月 6日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会  
社内

    【氏名】 吉村 精司

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会  
社内

    【氏名】 中島 宏

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会  
社内

    【氏名】 神野 丸男

【特許出願人】

    【識別番号】 000001889

    【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100095382

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 目次 誠

【選任した代理人】

    【識別番号】 100086597

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 宮▼崎▲ 主税

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 026402

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウム二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極と、負極と、非水電解質とを備えるリチウム二次電池において、

前記正極として、ホウ素を 0.1～3 重量% 添加した二酸化マンガンをを用い、前記負極として、アルミニウムを 0.05～2 重量% 添加したリチウム合金を用いることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 2】 ホウ酸の添加により前記ホウ素が二酸化マンガんに添加されていることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 3】 ホウ素を二酸化マンガんに添加した後、350～430℃の範囲内で熱処理して正極が調製されていることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 4】 前記正極の二酸化マンガんに、さらにリンが 0.02～2 重量% 添加されていることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウム二次電池に関するものであり、特に正極に二酸化マンガンをを用いたリチウム二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

リチウム二次電池は、極めて高い起電力を有する優れた特性を有するため、この特性が生かされる多くの用途に使用されている。特に、正極に二酸化マンガンを使用したリチウム二次電池は、高率放電特性、低温放電特性に優れ、カメラ用、メモリーバックアップ用など種々の用途に使用されている。しかしながら、用途が拡大するにつれ、メータ用などの用途において、さらに高い保存特性が要望されるようになっている。

## 【0003】

正極に二酸化マンガンをを用いた従来のリチウム二次電池では、正極に純水な二酸化マンガンを、ホウ素を添加した二酸化マンガンを（特開平11-339794号公報など）が使用されている。しかしながら、これらの従来のリチウム二次電池においては、保存中に二酸化マンガンの電解液中に溶解し、溶解した二酸化マンガンの負極において析出するため、保存特性が十分ではないという問題があった。

## 【0004】

本発明の目的は、正極に二酸化マンガンをを用いたリチウム二次電池において、保存特性に優れたリチウム二次電池を提供することにある。

## 【0005】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は、正極と、負極と、非水電解質とを備えるリチウム二次電池であり、正極として、ホウ素を0.1～3重量%添加した二酸化マンガンをを用い、負極として、アルミニウムを0.05～2重量%添加したリチウム合金を用いることを特徴としている。

## 【0006】

本発明においては、正極の二酸化マンガンのホウ素が0.1～3重量%添加されているため、二酸化マンガンの電解液への溶解を抑制することができる。これは、二酸化マンガンの粒子の表面に、マンガン-ホウ素複合酸化物の被膜が形成されるためであると考えられる。

## 【0007】

また、本発明においては、負極として、アルミニウムを0.05～2重量%添加したリチウム合金を用いている。このようなリチウム合金を用いることにより、正極から溶解した二酸化マンガンの負極での析出が抑制される。これは、正極中のホウ素が一部電解液中へ溶解し、負極上にリチウム-アルミニウム-ホウ素合金の被膜が形成されるためであると考えられる。

## 【0008】

本発明においては、上記の正極及び負極における作用が、相乗的に機能し、保

存特性が飛躍的に改善されるものと考えられる。

本発明において、二酸化マンガンのホウ素の添加は、二酸化マンガんに、ホウ素含有化合物を添加することにより行うことができる。ホウ素含有化合物としては、ホウ酸 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )、酸化ホウ素 ( $\text{B}_2\text{O}_3$ )、メタホウ酸 ( $\text{HBO}_2$ )、次ホウ酸 ( $\text{H}_4\text{B}_2\text{O}_4$ )、ホウ酸リチウム ( $\text{Li}_3\text{BO}_3$ )、メタホウ酸リチウム ( $\text{LiBO}_2$ )、次ホウ酸リチウム ( $\text{Li}_4\text{B}_2\text{O}_4$ ) などのホウ酸含有化合物のリチウム塩などが挙げられる。

#### 【0009】

本発明においては、このようなホウ素含有化合物を二酸化マンガんに添加した後、 $350\sim 430^\circ\text{C}$ の範囲内で熱処理することが好ましい。

また、本発明においては、二酸化マンガんに、さらにリンが $0.02\sim 2$ 重量%添加されていることが好ましい。すなわち、ホウ素を $0.1\sim 3$ 重量%及びリンを $0.02\sim 2$ 重量%添加した二酸化マンガンをを用いることが好ましい。リンをさらに添加することにより、保存特性をさらに向上させることができる。これは、二酸化マンガ粒子の表面に、マンガン-ホウ素-リン複合酸化物の被膜が生じ、この被膜により、二酸化マンガンの溶解がさらに強く抑制されるためと考えられる。

#### 【0010】

本発明においては、負極として、アルミニウムを $0.05\sim 2$ 重量%添加したリチウム合金を用いている。アルミニウムを添加したリチウム合金は、例えば、溶融したリチウム金属に所定量のアルミニウムを添加することにより製造することができる。

#### 【0011】

本発明のリチウム二次電池の非水電解質に用いる溶媒としては、リチウム二次電池に用いられる溶媒であれば特に限定されるものではなく、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどの環状カーボネートや、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネートなどの鎖状カーボネートが挙げられる。好ましくは、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合溶媒や、上記環状カーボネ

ートと、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタンなどのエーテル系溶媒、または $\gamma$ -ブチロラクトン、スルホラン、酢酸メチル等の鎖状エステル等との混合溶媒が用いられる。

## 【0012】

非水電解質の溶質としては、リチウム二次電池に用いられる溶質であれば特に限定されるものではなく、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ などが挙げられる。

## 【0013】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

## 【0014】

## (実施例1)

## (実施例1-1)

## 〔正極の作製〕

ホウ素の添加量が0.5重量%となるように、ホウ酸( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )の粉末を二酸化マンガンの粉末に添加して混合し、この混合物を空気中にて375℃で20時間熱処理(焼成)し、粉碎して正極活物質としてのホウ酸含有二酸化マンガンを得た。

## 【0015】

上記のホウ酸含有二酸化マンガン(粉末)と、導電剤としてのカーボンブラック(粉末)と、結着剤としてのフッ素樹脂(粉末)とを重量比率85:10:5の割合で混合して正極合剤を作製した。この正極合剤を円盤状に鋳型成形し、真空中にて250℃で2時間乾燥して、正極を作製した。

## 【0016】

## 〔負極の作製〕

アルミニウムを 0.5 重量% 添加したリチウム (Li-A1) 合金を、円盤状に打ち抜き、負極を作製した。

## 【0017】

## 〔非水電解液の調製〕

エチレンカーボネート (PC) と、1,2-ジメトキシエタン (DME) との体積比率 50 : 50 の混合溶媒に、溶質としてのトリフルオロメタンスルホン酸リチウム ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ) を 1 モル/リットル溶かして、非水電解液を調製した。

## 【0018】

## 〔リチウム二次電池の作製〕

上記の正極、負極及び非水電解液を使用して、扁平型のリチウム二次電池 (電池寸法: 外径 24 mm、厚さ 3 mm) を作製した。なお、セパレータとしては、ポリプロピレン製の微多孔膜を使用し、これに非水電解液を含浸させた。

## 【0019】

図 1 は、作製したリチウム二次電池を示す模式的断面図である。リチウム二次電池は、負極 1、正極 2、これらの電極 1 及び 2 を互いに離間するセパレータ 3、負極缶 4、正極缶 5、負極集電体 6、正極集電体 7、及びポリプロピレン製の絶縁パッキング 8 などから構成されている。負極集電体 6 は、ステンレス鋼板 (SUS304) から形成されており、正極集電体 7 は、ステンレス鋼板 (SUS316) から形成されている。

## 【0020】

図 1 に示すように、負極 1 及び正極 2 は、非水電解液を含浸したセパレータ 3 を介して対向しており、負極缶 4 及び正極缶 5 からなる電池ケース内に収納されている。正極 2 は正極集電体 7 を介して正極缶 5 に、また負極 1 は負極集電体 6 を介して負極缶 4 に接続され、電池内部に生じた化学エネルギーを正極缶 5 及び負極缶 4 の両端子から電気エネルギーとして外部へ取り出し得る構造になっている。

## 【0021】

作製したリチウム二次電池の放電容量は 100 mAh であり、保存する前の電



池の内部抵抗は約 1 5  $\Omega$  であった。以下の実施例及び比較例の電池においても、放電容量は全て 1 0 0 m A h であり、内部抵抗は全て約 1 5  $\Omega$  であった。

【 0 0 2 2 】

(実施例 1 - 2)

ホウ素が 0 . 5 重量%となるように酸化ホウ素 ( $B_2O_3$ ) を添加した二酸化マンガンを使用したこと以外は実施例 1 - 1 と同様にして、本発明電池 A 2 を組み立てた。

【 0 0 2 3 】

(実施例 1 - 3)

ホウ素が 0 . 5 重量%となるようにメタホウ酸 ( $HB O_2$ ) を添加した二酸化マンガンを使用したこと以外は実施例 1 - 1 と同様にして、本発明電池 A 3 を組み立てた。

【 0 0 2 4 】

(実施例 1 - 4)

ホウ素が 0 . 5 重量%となるように次ホウ酸 ( $H_4B_2O_4$ ) を添加した二酸化マンガンを使用したこと以外は実施例 1 - 1 と同様にして、本発明電池 A 4 を組み立てた。

【 0 0 2 5 】

(実施例 1 - 5)

ホウ素が 0 . 5 重量%となるようにメタホウ酸リチウム ( $Li B O_2$ ) を添加した二酸化マンガンを使用したこと以外は実施例 1 - 1 と同様にして、本発明電池 A 5 を組み立てた。

【 0 0 2 6 】

(比較例 1 - 1)

ホウ素を含まない二酸化マンガンを使用したこと、及び、アルミニウムを含まないリチウム金属を使用したこと以外は実施例 1 - 1 と同様にして、比較電池 X 1 を組み立てた。

【 0 0 2 7 】

(比較例 1 - 2)

ホウ素を含まない二酸化マンガンを使用したこと以外は実施例 1 - 1 と同様に、比較電池 X 2 を組み立てた。

【0028】

(比較例 1 - 3)

アルミニウムを含まないリチウム金属を使用したこと以外は実施例 1 - 1 と同様に、比較電池 X 3 を組み立てた。

【0029】

〔保存特性の評価〕

以上のようにして作製した実施例及び比較例の各電池について、電池作製直後に、25℃において、電流値 10 mA で 2 V まで放電し、保存前の放電容量を測定した。また、電池作製直後の各電池を、70℃において3ヶ月保存後、25℃において、電流値 10 mA で 2 V まで放電し、保存後の放電容量を測定した。以下の式から、各電池の自己放電率を求めた。

【0030】

自己放電率 (%) = [ (保存前の放電容量 - 保存後の放電容量) / (保存前の放電容量) ] × 100

測定結果を表 1 に示す。

【0031】

【表 1】

	B (重量%)	A 1 (重量%)	自己放電率 (%)
本発明電池 A 1	0. 5 (H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> )	0. 5	1. 2
本発明電池 A 2	0. 5 (B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0. 5	1. 3
本発明電池 A 3	0. 5 (HBO <sub>2</sub> )	0. 5	1. 4
本発明電池 A 4	0. 5 (H <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	0. 5	1. 4
本発明電池 A 5	0. 5 (LiBO <sub>2</sub> )	0. 5	1. 8
比較電池 X 1	0	0	3. 2
比較電池 X 2	0	0. 5	3. 1
比較電池 X 3	0. 5 (H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> )	0	2. 5

【0032】

表 1 から明らかなように、ホウ素を含まない二酸化マンガンを、あるいはアルミニウムを含まないリチウム金属を用いた比較電池 X 1 ~ X 3 では、自己放電率が

2. 5%以上であるのに対して、ホウ素を添加した二酸化マンガ及びアルミニウムを添加したりチウム合金を用いた本発明電池A1～A5では、自己放電率が2%以下であり、保存特性が向上していることがわかる。

【0033】

これは、二酸化マンガ粒子の表面に、マンガ－ホウ素複合酸化物が生じて二酸化マンガの非水電解液への溶解が抑制されるとともに、負極上に、リチウム－アルミニウム－ホウ素合金が生じ、正極から溶解した二酸化マンガの負極での析出が抑制されるためであると考えられる。このような正極及び負極での作用が相乗されることにより、本発明電池の保存特性が飛躍的に向上するものと考えられる。

【0034】

(実施例2)

(実施例2-1)

ホウ素が0.1重量%となるようにホウ酸( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )を添加した二酸化マンガを使用したこと以外は実施例1-1と同様にして、本発明電池B1を組み立てた。

【0035】

(実施例2-2)

ホウ素が0.5重量%となるようにホウ酸( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )を添加した二酸化マンガを使用したこと以外は実施例1-1と同様にして、本発明電池B2を組み立てた。

【0036】

(実施例2-3)

ホウ素が1重量%となるようにホウ酸( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )を添加した二酸化マンガを使用したこと以外は実施例1-1と同様にして、本発明電池B3を組み立てた。

【0037】

(実施例2-4)

ホウ素が2重量%となるようにホウ酸( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )を添加した二酸化マンガ

を使用したこと以外は実施例 1 - 1 と同様にして、本発明電池 B 4 を組み立てた。

【 0 0 3 8 】

(実施例 2 - 5)

ホウ素が 3 重量%となるようにホウ酸 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) を添加した二酸化マンガンを使用したこと以外は実施例 1 - 1 と同様にして、本発明電池 B 5 を組み立てた。

【 0 0 3 9 】

(比較例 2 - 1)

ホウ素を含まない二酸化マンガンを使用したこと以外は実施例 1 - 1 と同様にして、比較電池 Y 1 を組み立てた。

【 0 0 4 0 】

(比較例 2 - 2)

ホウ素が 5 重量%となるようにホウ酸 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) を添加した二酸化マンガンを使用したこと以外は実施例 1 - 1 と同様にして、比較電池 Y 2 を組み立てた。

【 0 0 4 1 】

〔保存特性の評価〕

上記のようにして作製した各電池について、実施例 1 と同様にして自己放電率を求め、その結果を表 2 に示した。なお、本発明電池 B 2 は本発明電池 A 1 と同様の電池であり、比較電池 Y 1 は比較電池 X 2 と同様の電池である。

【 0 0 4 2 】

【表 2】

	B (重量%)	A l (重量%)	自己放電率 (%)
比較電池 Y 1 (比較電池 X 2)	0	0. 5	3. 1
本発明電池 B 1	0. 1 ( $H_3BO_3$ )	0. 5	2. 0
本発明電池 B 2 (本発明電池 A 1)	0. 5 ( $H_3BO_3$ )	0. 5	1. 2
本発明電池 B 3	1 ( $H_3BO_3$ )	0. 5	1. 4
本発明電池 B 4	2 ( $H_3BO_3$ )	0. 5	1. 6
本発明電池 B 5	3 ( $H_3BO_3$ )	0. 5	2. 0
比較電池 Y 2	5 ( $H_3BO_3$ )	0. 5	2. 5

## 【0 0 4 3】

表 2 に示す結果から明らかなように、ホウ素を 0. 1 ～ 3 重量% 添加した二酸化マンガ及びアルミニウムを添加したリチウム合金を用いた本発明電池 B 1 ～ B 5 では、自己放電率が 2 % 以下であり、良好な保存特性を示している。

## 【0 0 4 4】

ホウ素の添加量が 0. 1 重量% 未満になると、二酸化マンガ粒子の表面に、十分な量のマンガ－ホウ素複合酸化物が生成しないため、二酸化マンガの電解液の溶解を十分に抑制することができないものと思われる。また、ホウ素の添加量が 3 重量% を超えると、二酸化マンガの粒子の表面に、ホウ素含有量の多すぎる、二酸化マンガの溶解を抑制できないマンガ－ホウ素複合酸化物が生成するものと思われる。

## 【0 0 4 5】

## (実施例 3)

## (実施例 3 - 1)

アルミニウムを 0. 0 5 重量% 添加したリチウム合金を使用したこと以外は実施例 1 - 1 と同様にして、本発明電池 C 1 を組み立てた。

## 【0 0 4 6】

## (実施例 3 - 2)

アルミニウムを 0. 1 重量% 添加したリチウム合金を使用したこと以外は実施例 1 - 1 と同様にして、本発明電池 C 2 を組み立てた。

【 0 0 4 7 】

( 実施例 3 - 3 )

アルミニウムを 0. 5 重量% 添加したリチウム合金を使用したこと以外は実施例 1 - 1 と同様にして、本発明電池 C 3 を組み立てた。

【 0 0 4 8 】

( 実施例 3 - 4 )

アルミニウムを 1 重量% 添加したリチウム合金を使用したこと以外は実施例 1 - 1 と同様にして、本発明電池 C 4 を組み立てた。

【 0 0 4 9 】

( 実施例 3 - 5 )

アルミニウムを 2 重量% 添加したリチウム合金を使用したこと以外は実施例 1 - 1 と同様にして、本発明電池 C 5 を組み立てた。

【 0 0 5 0 】

( 比較例 3 - 1 )

アルミニウムを含まないリチウム金属を使用したこと以外は実施例 1 - 1 と同様にして、比較電池 Z 1 を組み立てた。

【 0 0 5 1 】

( 比較例 3 - 2 )

アルミニウムを 3 重量% 添加したリチウム合金を使用したこと以外は実施例 1 - 1 と同様にして、比較電池 Z 2 を組み立てた。

【 0 0 5 2 】

〔 保存特性の評価 〕

以上のようにして作製した各電池について、実施例 1 と同様にして自己放電率を測定し、その結果を表 3 に示した。なお、本発明電池 C 3 は本発明電池 A 1 と同様の電池であり、比較電池 Z 1 は比較電池 X 3 と同様の電池である。

【 0 0 5 3 】

【表 3】

	B (重量%)	Al (重量%)	自己放電率 (%)
比較電池 Z 1 (比較電池 X 3)	0. 5 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )	0	2. 5
本発明電池 C 1	0. 5 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )	0. 0 5	2. 0
本発明電池 C 2	0. 5 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )	0. 1	1. 4
本発明電池 C 3 (本発明電池 A 1)	0. 5 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )	0. 5	1. 2
本発明電池 C 4	0. 5 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )	1	1. 5
本発明電池 C 5	0. 5 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )	2	2. 0
比較電池 Z 2	0. 5 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )	3	2. 5

## 【0054】

表3から明らかなように、ホウ素を添加した二酸化マンガンを正極として用い、かつアルミニウムを0. 05～2重量%添加したリチウム合金を負極として用いた本発明電池C1～C5においては、自己放電率が2%以下であり、良好な保存特性を示している。

## 【0055】

アルミニウムが0. 05重量%未満であると、負極の上に、十分な量のリチウム-アルミニウム-ホウ素合金が生成しないため、正極から溶解した二酸化マンガンの負極での析出が抑制されないと考えられる。また、アルミニウムが2重量%を超えると、負極上に、保存特性の悪い、アルミニウム含有量が多すぎるリチウム-アルミニウム-ホウ素合金が生成すると考えられる。

## 【0056】

(実施例4)

(実施例4-1)

ホウ素が0. 5重量%となるようにホウ酸 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) を添加した二酸化マンガンを、熱処理をせずに使用したこと以外は実施例1-1と同様にして、本発明電池D1を組み立てた。

## 【0057】

(実施例4-2)

ホウ素が0. 5重量%となるようにホウ酸 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) を添加した二酸化マン

ガンを、空気中にて 3 0 0 ℃ で 2 0 時間熱処理（焼成）したこと以外は実施例 1 - 1 と同様にして、本発明電池 D 2 を組み立てた。

【 0 0 5 8 】

（実施例 4 - 3）

ホウ素が 0 . 5 重量% となるようにホウ酸 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) を添加した二酸化マンガンを、空気中にて 3 5 0 ℃ で 2 0 時間熱処理（焼成）したこと以外は実施例 1 - 1 と同様にして、本発明電池 D 3 を組み立てた。

【 0 0 5 9 】

（実施例 4 - 4）

ホウ素が 0 . 5 重量% となるようにホウ酸 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) を添加した二酸化マンガンを、空気中にて 3 7 5 ℃ で 2 0 時間熱処理（焼成）したこと以外は実施例 1 - 1 と同様にして、本発明電池 D 4 を組み立てた。

【 0 0 6 0 】

（実施例 4 - 5）

ホウ素が 0 . 5 重量% となるようにホウ酸 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) を添加した二酸化マンガンを、空気中にて 4 0 0 ℃ で 2 0 時間熱処理（焼成）したこと以外は実施例 1 - 1 と同様にして、本発明電池 D 5 を組み立てた。

【 0 0 6 1 】

（実施例 4 - 6）

ホウ素が 0 . 5 重量% となるようにホウ酸 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) を添加した二酸化マンガンを、空気中にて 4 3 0 ℃ で 2 0 時間熱処理（焼成）したこと以外は実施例 1 - 1 と同様にして、本発明電池 D 6 を組み立てた。

【 0 0 6 2 】

（実施例 4 - 7）

ホウ素が 0 . 5 重量% となるようにホウ酸 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) を添加した二酸化マンガンを、空気中にて 4 5 0 ℃ で 2 0 時間熱処理（焼成）したこと以外は実施例 1 - 1 と同様にして、本発明電池 D 7 を組み立てた。

【 0 0 6 3 】

〔保存特性の評価〕



以上のようにして作製した各電池について、実施例 1 と同様にして自己放電率を求め、結果を表 4 に示した。なお、本発明電池 D 4 は本発明電池 A 1 と同様の電池である。

【0064】

【表 4】

	B (重量%)	A 1 (重量%)	熱処理温度 (°C)	自己放電率 (%)
本発明電池 D 1	0. 5 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )	0. 5	熱処理なし	1. 8
本発明電池 D 2	0. 5 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )	0. 5	3 0 0	1. 5
本発明電池 D 3	0. 5 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )	0. 5	3 5 0	1. 3
本発明電池 D 4 (本発明電池 A 1)	0. 5 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )	0. 5	3 7 5	1. 2
本発明電池 D 5	0. 5 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )	0. 5	4 0 0	1. 3
本発明電池 D 6	0. 5 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )	0. 5	4 3 0	1. 3
本発明電池 D 7	0. 5 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )	0. 5	4 5 0	1. 5

【0065】

表 4 に示す結果から明らかなように、ホウ素を添加した二酸化マンガンの熱処理温度を 3 5 0 ~ 4 3 0 °C の範囲内とした本発明電池 D 3 ~ D 6 においては特に優れた保存特性が得られている。

【0066】

(実施例 5)

(実施例 5 - 1)

ホウ素が 0. 5 重量%となるようにホウ酸 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) を添加した二酸化マンガンを経空气中にて 3 7 5 °C で 2 0 時間熱処理 (焼成) し、粉砕して正極活物質としてのホウ素含有二酸化マンガンを使用し、実施例 1 - 1 と同様にして、本発明電池 E 1 を組み立てた。

【0067】

(実施例 5 - 2)

ホウ素が 0. 5 重量%となるようにホウ酸 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )、及びリンが 0. 0 2 重量%となるようにリン酸リチウム ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ) を添加した二酸化マンガンを、空气中にて 3 7 5 °C で 2 0 時間熱処理 (焼成) し、粉砕して正極活物質としてのホウ素及びリン含有二酸化マンガンを使用したこと以外は実施例 1 - 1 と同様にして、本発明電池 E 2 を組み立てた。

## 【0068】

## (実施例 5-3)

ホウ素が 0.5 重量%となるようにホウ酸 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )、及びリンが 0.05 重量%となるようにリン酸リチウム ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ) を添加した二酸化マンガンを、空気中にて 375℃で 20 時間熱処理 (焼成) し、粉碎して正極活物質としてのホウ素及びリン含有二酸化マンガンを使用したこと以外は実施例 1-1 と同様にして、本発明電池 E 3 を組み立てた。

## 【0069】

## (実施例 5-4)

ホウ素が 0.5 重量%となるようにホウ酸 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )、及びリンが 0.1 重量%となるようにリン酸リチウム ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ) を添加した二酸化マンガンを、空気中にて 375℃で 20 時間熱処理 (焼成) し、粉碎して正極活物質としてのホウ素及びリン含有二酸化マンガンを使用したこと以外は実施例 1-1 と同様にして、本発明電池 E 4 を組み立てた。

## 【0070】

## (実施例 5-5)

ホウ素が 0.5 重量%となるようにホウ酸 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )、及びリンが 0.5 重量%となるようにリン酸リチウム ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ) を添加した二酸化マンガンを、空気中にて 375℃で 20 時間熱処理 (焼成) し、粉碎して正極活物質としてのホウ素及びリン含有二酸化マンガンを使用したこと以外は実施例 1-1 と同様にして、本発明電池 E 5 を組み立てた。

## 【0071】

## (実施例 5-6)

ホウ素が 0.5 重量%となるようにホウ酸 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )、及びリンが 1 重量%となるようにリン酸リチウム ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ) を添加した二酸化マンガンを、空気中にて 375℃で 20 時間熱処理 (焼成) し、粉碎して正極活物質としてのホウ素及びリン含有二酸化マンガンを使用したこと以外は実施例 1-1 と同様にして、本発明電池 E 6 を組み立てた。

## 【0072】

## (実施例 5-7)

ホウ素が 0.5 重量%となるようにホウ酸 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )、及びリンが 2 重量%となるようにリン酸リチウム ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ) を添加した二酸化マンガンを、空气中にて 375℃で 20 時間熱処理 (焼成) し、粉碎して正極活物質としてのホウ素及びリン含有二酸化マンガンを使用したこと以外は実施例 1-1 と同様にして、本発明電池 E 7 を組み立てた。

## 【0073】

## (比較例 5-1)

アルミニウムを含まないリチウム金属を使用したこと以外は実施例 5-4 と同様にして、比較電池 V 1 を組み立てた。

## 【0074】

## 〔保存特性の評価〕

以上のようにして作製した各電池について、実施例 1 と同様にして自己放電率を測定し、その結果を表 5 に示した。なお、本発明電池 E 1 は、本発明電池 A 1 と同様の電池である。

## 【0075】

【表 5】

	B (重量%)	P (重量%)	Al (重量%)	自己放電率 (%)
本発明電池 E 1 (本発明電池 A 1)	0.5 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )	0	0.5	1.2
本発明電池 E 2	0.5 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )	0.02	0.5	1.1
本発明電池 E 3	0.5 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )	0.05	0.5	1.1
本発明電池 E 4	0.5 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )	0.1	0.5	1.0
本発明電池 E 5	0.5 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )	0.5	0.5	0.9
本発明電池 E 6	0.5 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )	1	0.5	1.1
本発明電池 E 7	0.5 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )	2	0.5	1.2
比較電池 V 1	0.5 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )	0.1	0	2.5

## 【0076】

表 5 に示す結果から明らかなように、ホウ素及びリンを添加した二酸化マンガン正極を用いた電池 E 2 ~ E 7 の自己放電率は、ホウ素のみを添加した二酸化マンガン正極として用いた本発明電池 E 1 の自己放電率よりさらに低くなっており、保存特性が向上していることがわかる。これは、二酸化マンガン粒子の表面に、マンガン-ホウ素-リン複合酸化物が生成することによるものと考えられ

、マンガン-ホウ素-リン複合酸化物は、マンガン-ホウ素複合酸化物より二酸化マンガンの溶解をさらに強く抑制するものと考えられる。

【0077】

上記の実施例においては、二酸化マンガんにリンを添加するためのリン含有化合物として、リン酸リチウムを用いているが、リンを添加するためのリン含有化合物としては、五酸化リンやその他の各種リン酸のリチウム塩を用いてもよい。

【0078】

【発明の効果】

本発明によれば、正極に二酸化マンガンをを用いたリチウム二次電池において、保存特性に優れたリチウム二次電池とすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

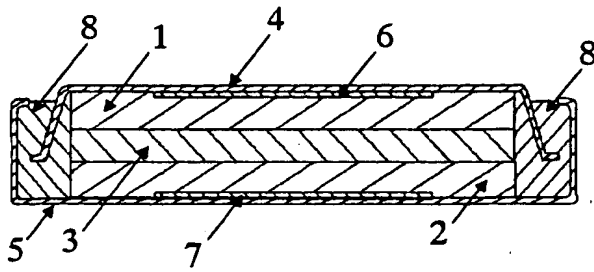
本発明に従う実施例において作製したリチウム二次電池を示す模式的断面図。

【符号の説明】

- 1…負極
- 2…正極
- 3…セパレータ
- 4…負極缶
- 5…正極缶
- 6…負極集電体
- 7…正極集電体
- 8…絶縁パッキング

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】        要約書

【要約】

【課題】    正極 2 に二酸化マンガンを用いたリチウム二次電池において、保存特性に優れたリチウム二次電池を得る。

【解決手段】    正極 2 として、ホウ素を 0. 1 ～ 3 重量％添加した二酸化マンガンを用い、負極 1 として、アルミニウムを 0. 0 5 ～ 2 重量％添加したリチウム合金を用いることを特徴としている。

【選択図】        図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001889]

1. 変更年月日 1993年10月20日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号  
氏 名 三洋電機株式会社